



TITLE:

特異な光・電子物性を有する新規 ヘテロπ共役系典型元素化合物の創 製

AUTHOR(S):

吾郷, 友宏

CITATION:

吾郷, 友宏. 特異な光・電子物性を有する新規ヘテロπ共役系典型元素化合物の創製. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2013, 2012: 3-4

ISSUE DATE:

2013-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/174002>

RIGHT:

特異な光・電子物性を有する新規ヘテロ π 共役系典型元素化合物の創製

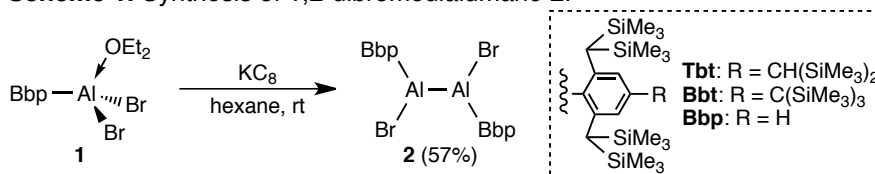
Development of novel hetero- π -conjugated molecules with unique optoelectronic properties

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 有機元素化学研究領域・吾郷友宏

背景と目的

アルミニウム間に単結合を有する化学種であるジアルマンは、空の 3p(A1) 軌道間の相互作用によって低下した LUMO を有するため、電子受容性 π 共役系のビルディングブロックとしての利用が期待できる分子である。これまでにいくつかの安定ジアルマンが報告されているが、アルミニウム上に官能基を持つ誘導体の例は限られていた。一方、我々は非常にかさ高い置換基である Tbt, Bbt, および Bbp 基を活用することで、高反応性の含高周期典型元素化学種の合成に成功しており、これらの置換基は極めて反応性が高いアルミニウム化学種の安定化にも有効と考えられる。今回我々は、Bbp 基を導入したアルミニウムジブロミド **1** を還元することで、ルイス塩基配位のない臭素置換ジアルマン **2** の合成に成功した (Scheme 1)。

Scheme 1. Synthesis of 1,2-dibromodialumane **2.**



検討内容

化合物 **2** の構造最適化及びラマンスペクトルシミュレーションには B3PW91 を密度汎関数に用い、6-31+G(2df) [Al, Br]:6-31G(d) [Si, C, H] を基底とした。TD-DFT 法による UV/vis スペクトルシミュレーションには、M062X を密度汎関数に用い、6-311+G(2df) [Al, Br]:6-31+G(d) [Si, C, H] を基底関数とした。NBO 解析は NBO 5.0 プログラムにより実行した。

結果

化合物 **2** のラマンスペクトルシミュレーションは実測のスペクトルと良く一致しており、両者を比較することで 453 cm⁻¹ のラマン線を Al-Al 結合の伸縮振動に帰属した (Figure 1)。この値は、アルキル置換ジアルマンである [(Me₃Si)₂HC]₂Al-Al[CH(SiMe₃)₂]₂ の Al-Al 伸縮振動数 (373 cm⁻¹) に比べ増大しており¹⁾、**2** の Al-Al 結合強度の増加が示された。この原因は、**2** の Al-Al 結合の高い s 性にあることが NBO 解析から明らかになった。

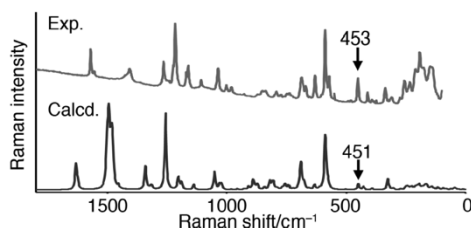


Figure 1. Raman spectra of compound **2.**

トルエン中の UV/vis スペクトルにおいて、化合物 **2** は 400 nm 付近まで伸びたブロードな吸収を示した (Figure 2)。TD-DFT 計算から、380 nm の弱い吸収が σ (Al–Al) 軌道 (HOMO) から π (Al–Al) 軌道 (LUMO) への遷移に対応しており、より短波長の比較的強い吸収は Bbp 基の π - π^* 遷移と、 π (Bbp) 軌道から σ^* (Al–Br) 軌道への遷移が重なったものであることが分かった。一方、THF 中では吸収の大きな短波長シフトが観測された。化合物 **2** の空の 3p(A1) 軌道に THF 分子が配位することで、HOMO–LUMO エネルギーギャップが拡大したためと考えられる (Scheme 2)。

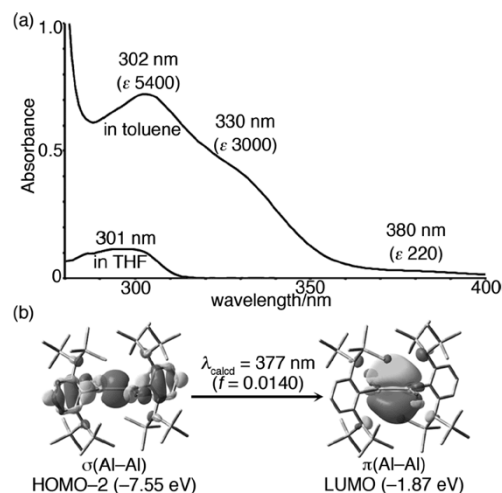
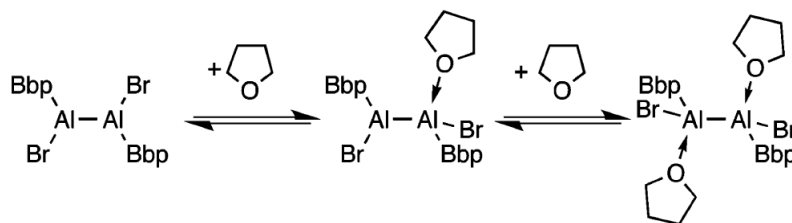


Figure 2. UV/vis spectra of compound **2** in toluene and THF.



Scheme 2. Coordination equilibrium between compound **2** and THF.

発表論文

Agou, T.; Nagata, K.; Sakai, H.; Furukawa, Y.; Tokitoh, N. *Organometallics* **2012**, *31*, 3806–3809.

参考文献

1) Uhl, W.; Layh, M. In *The Group 13 Metals Aluminum, Gallium, Indium and Thallium*; Aldridge, S., Downs, A. J., Eds.; Wiley: Chichester, U.K., 2011; pp 246–284.